

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

D-1124  
313  
Jc971 U.S. PTO  
09/922845  
08/07/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-253469

出 願 人

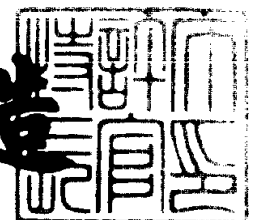
Applicant(s):

株式会社島津製作所

2001年 6月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3052725

【書類名】 特許願  
【整理番号】 K1000346  
【提出日】 平成12年 8月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G01J 3/02  
G01J 3/42

【発明者】  
【住所又は居所】 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社 島  
津製作所内  
【氏名】 横田 佳澄

【発明者】  
【住所又は居所】 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社 島  
津製作所内  
【氏名】 木下 香織

【特許出願人】  
【識別番号】 000001993  
【氏名又は名称】 株式会社 島津製作所  
【電話番号】 075-823-1111

【代理人】  
【識別番号】 100097892  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西岡 義明  
【電話番号】 075-823-1415

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005050  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1

特 2 0 0 0 - 2 5 3 4 6 9

【物件名】	要約書	1
【プールの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分光測定用検出器及びこれを用いた積分球測定器および分光光度計

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分光感度特性の異なる複数の検出素子を、受光面となる基台上で平面方向に並べるように配置し、これを受光窓を有する 1 つのパッケージ内に収納したことを特徴とする分光測定用検出器。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の分光測定用検出器を積分球の出射窓に取り付けたことを特徴とする積分球測定器。

【請求項 3】 分光感度特性の異なる複数の検出素子を積分球測定器用の検出器として使用し、測定波長域に応じて前記検出器の検出素子を切り換えて測定を行う積分球を用いた分光光度計において、

前記分光感度特性の異なる複数の検出素子は、受光窓を有する 1 つのパッケージ内に収納され、このパッケージ内において受光面となる基台上に平面方向に並べるように配置されるようにしたことを特徴とする分光光度計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分光測定に用いる検出器に関し、特に積分球を用いて広い波長領域を、高感度かつ早い応答速度で測定を行うのに適した検出器に関する。

また、本発明は積分球を用いて測定を行う分光光度計に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より分光測定の一手法として積分球を用いた測定が行われている。積分球を使用して広波長領域で分光測定を行う場合に短波長域、長波長域それぞれの測定に適した 2 以上の検出器を積分球に取り付けることが行われている。このような検出器の組み合わせとしては短波長側用に光電子増倍管（PM）を用い、長波長側用に PbS 検出器（PbS）を使用したものがよく知られている。

【0003】

図 4 は積分球を用いて透過率測定をする場合の従来からの分光光度計の構成を示す図である。図において 1 は光源、2 は光源からの光を波長ごとに分光するための分光器、3 は分光された光が照射されて透過率測定が行われる試料、4 は試料を透過した試料光である。試料光は積分球 5 に導かれる。積分球 5 には試料光 4 を内部に導くための入射窓 6 と、積分球内で多重散乱された光を光電子増倍管 (PM) および PbS 検出器 (PbS) に導くための出射窓 7 が形成されている。8 は出射窓のひとつに取り付けられた光電子増倍管 (PM)、9 は他の出射窓に取り付けられた PbS 検出器 (PbS) である。10 は光電子増倍管 (PM) 又は PbS 検出器 (PbS) からの検出信号を増幅するためのアンプ、11 は A/D 変換器、12 はいずれの検出器からの信号を外部に出力するかを切り換えるための切り換えスイッチである。

#### 【0004】

試料光 4 が入射窓 6 から積分球 5 に導入されると積分球内面にて多重散乱されて出射窓 7 に至り、これを光電子増倍管 8、又は PbS 9 が受けることにより検出され、アンプ 10、A/D 11 を介して外部（後段に接続されるデータ処理用パソコン等）に出力される。そして測定波長域に応じて切り換えスイッチ 12 を切り換えることにより、いずれか一方の検出器からの信号を送り出すようにしている。

#### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

上記の検出器のうち PbS 9 は、近赤外領域の検出器として使用されるものである。ところで PbS 9 は近赤外領域の広い波長範囲で利用できる点では都合がよいのであるが、分光感度特性としてはその他の半導体素子を用いた近赤外検出器に比べると劣っている。又、PbS 9 は応答速度が比較的遅い。したがって応答速度が早い測定には適していない。

そのため近赤外領域での感度向上を図ったり、応答速度の高い測定を行うためには PbS 以外の別の検出器を用いる必要がある。しかしながら、近赤外領域で広範な波長域にわたって高い分光感度特性を有するような検出器でしかも分光光度計に使用できるようなものは今のところ適当なものがない。そこで近赤外の広範

な波長域を高感度に測定を行うためには、異なる分光感度特性を有する近赤外検出器を積分球に2個以上取り付けてこれらを切り換えるようにして使用する必要がある。

#### 【0006】

図2は2つの近赤外検出器を備えた積分球を示す図である。図において図4と同じものは同符号を付すことにより説明を省略する。この積分球5では近赤外領域の検出器として第1検出器15と第2検出器16がそれぞれ出射窓7に取り付けられる。第1検出器15には近赤外のうちの比較的短波長側に高感度領域を有する第1の半導体素子31が取り付けられ、第2検出器16には第1検出器に用いられる素子よりも長波長側に高感度領域を有する第2の半導体素子が取り付けられる。このような組み合わせとしては第1半導体素子にSiを、第2半導体素子にInGaAsを用いたものが考えられる。又、別の例として第1半導体素子31、第2半導体素子32ともInGaAsを用いるがその組成比をかえることにより高感度波長領域を異なるようにしたものが考えられる。

#### 【0007】

図2のものは応答速度や感度の点では優れたものとなる。しかしながら、積分球に近赤外用に2つの出射窓が必要となる。積分球の性能としては開口部となる窓が占める面積は小さくなるほど優れていることから、窓数が増加することにより積分球としての性能は劣ることとなる。もちろん、各窓の面積を小さくすることができればよいのであるが、検出器のパッケージを取り付けて検出器に測定光を導かなければならないことから1つ1つの窓面積を小さくすることにも限界がある。したがって、積分球としての性能を高くするためにはどうしても出射窓の数を減らす必要があり、近赤外用検出器も1つにする必要がある。

#### 【0008】

そこで、図3に示すように透過型複合検出器17を検出器に用いることが考えられる。この透過型複合検出器17は第1の半導体検出素子33と第2の半導体検出素子34とを積層してサンドイッチ構造としたもので、同一光路の光を2つの異なる種類の検出素子で検出できるようにしたものである。例えば第1半導体素子としてSiを、第2半導体素子としてGe、InGaAsを用いられたものが市

販されている。

【0009】

このものでは2つの素子の光路が同一となるので前面側の第1半導体検出素子を透過した光のみが後面側の第2半導体検出素子まで到達して検出されることになる。つまり後面側の検出素子に関してみれば、たとえ分光感度特性が良好な波長範囲の光が照射された場合であっても、その波長の光が前面側の検出素子でも吸収される光であるならば結局前面側で光量損失を受けてから到達することになるので高感度測定は困難である。即ち、両者の最大感度波長が接近すると第2の半導体素子に至る光量の損失が生じ、有効な測定ができないことになる。したがって透過型複合検出器を有効に用いることができるためには、両者の最大感度波長が異なりかつ離れていることが必要となる。最大感度波長が大きく離れた2つの検出素子を組み合わせると当然の結果としてその中間の波長範囲に感度の低い領域が生じてしまう。それゆえ、透過型複合検出器を使用したとしても近赤外領域の広い波長範囲で高感度測定を行うことは困難である。

【0010】

このように積分球としての性能を維持しつつ（即ち窓の数を増やさずに）、高感度測定することは従来の検出器の構造に起因して困難であった。

そこで本発明は、検出器の構造を工夫し、積分球としての性能を維持しつつ高感度測定を可能とすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するためになされた本発明の分光測定用検出器は、分光感度特性の異なる複数の検出素子を、受光面となる基台上で平面方向に並べるように配置し、これを受光窓を有する1つのパッケージ内に収納したことを特徴とする。

【0012】

ここで用いられる分光感度特性の異なる検出素子としては、応答速度が早く、又小面積でも感度特性に優れている点で半導体検出素子が適している。半導体検出素子の組み合わせとしては半導体材料自体が異なるものの組み合わせでもよいし、材料自体は同じであるが組成比が異なるものの組み合わせでもよい。

なお、フォトダイオードアレイ検出器（PDA）のように分光感度特性が同一の複数の検出素子を平面上に並べたものが市販されているが、このようなものは本発明の検出器には含まれない。そもそもPDAは光量の空間（位置）分布を測定する目的で用いられるものであり、一つの光路の光（例えば積分球の出射窓からの光）を検出するためのものではないからである。

#### 【0013】

2以上の検出素子は基台平面上に並べて配置されており、外部からの不要な光を遮断し、一方向からの試料光のみを受光面となる基台に導くため、パッケージに収納されている。検出素子が平面的に配置されていることによりいずれの検出素子にも直接試料光が受光できるので、図3の透過型複合検出器の後面側の検出素子での光量の損失の問題が生じないようにしている。

#### 【0014】

そして、上記分光測定用検出器は積分球の1つの出射窓に取り付けられ、積分球の出射窓からの測定光のみが基台上に載置された2以上の検出素子にそれぞれ直接照射されるようにしてある。

#### 【0015】

したがって、試料光が積分球の入射窓から積分球内部に入射すると、積分球内で多重散乱し、やがて出射窓から各検出素子に照射されて電気信号に変換され検出信号を生じる。そこで測定波長域に応じて適当な検出素子からの信号を選択して取り出すことにより積分球を用いた高感度な分光測定が行われる。

#### 【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例について図を用いて説明する。図1は本発明の一実施例である積分球測定器およびその積分球に取り付けられる分光測定用検出器の構成を示す図である。

#### 【0017】

最初に分光測定用検出器の構成について説明する。図1の右側に平面図および正面図として示した分光測定用検出器18は、円盤状の基台19の上面に第1半導体検出素子35、第2半導体検出素子36が載置されている。この2つの半導



体検出素子は分光感度特性が異なるものであり、例えば第1半導体検出素子35には近赤外のうちの短波長側に分光感度特性を有するSi、第2半導体検出素子36にはこのSiよりも長波長側に分光感度特性を有するInGaAsが使用される。あるいはInGaAsのような半導体検出素子はその組成比により分光感度特性が変化することから同一材料で組成比が異なるものを使用することも可能である。例えば第1半導体検出素子35には0.9～1.7 $\mu$ mに分光感度特性を有する第1のInGaAsを、第2半導体検出素子36には1.2～2.6 $\mu$ mに分光感度特性を有するInGaAsを用いるようにしてもよい。このように分光感度特性において最大感度波長が近接して感度領域が一部重なるような2種類の検出素子を用いる（感度領域が完全に分離したものであれば合成した感度特性には凹凸ができ、中間部分に感度の低い領域ができて定量的な測定が困難になるから）のが好適である。

【0018】

第1半導体検出素子35、第2半導体検出素子36からアノード、カソードを含む必要なリード線21（アノード、カソード以外には筐体アース線、冷却素子を具備する場合には冷却素子用のリード線と、場合によっては冷却素子の温度を測定する測温素子用のリード線）が基台21を貫通して下面側に突出するように取り付けられている。

【0019】

また、基台19の上面には第1半導体検出素子35、第2半導体検出素子36を囲むように円筒形状の側面カバー18が取り付けられ、基台19と側面カバー18とによりパッケージされている。これにより側面方向からの迷光は遮断され検出器としての受光窓口となる上方からの光のみが半導体検出素子35、36に至るようになっている。

【0020】

なお、第1半導体検出素子35、第2半導体素子36のパッケージは上記のような円筒形状の側面カバーに限るものではない。特定方向からの光のみが導入される入射窓を有し、そこから入射した光が平面的に配置された複数の検出素子に直接かつ均等に照射されるように構成されていればその形状は問われない。

## 【 0 0 2 1 】

次に上記分光測定用検出器 1 8 が取り付けられる積分球測定器について説明する。図 1 の左側に示した積分球測定器は積分球 5 (積分球本体) に検出器が取り付けられたものである。積分球 5 には試料光 4 が導入されるための入射窓 6、積分球 5 内で多重散乱反射した後の測定光を出射するための 2 つの出射窓 7 が形成されている。この出射窓 7 に位置を合わせるようにして光電子増倍管 8 および上記の分光測定用検出器 1 8 が取り付けられる。本発明では積分球 5 には光電子増倍管 8 を取り付けるための出射窓 7 以外に 1 つの出射窓 7 のみが形成されている。そして光電子増倍管 8 以外に取り付ける近赤外領域測定用の分光測定用検出器の数は 1 つだけにしている。出射窓の数を減らすことにより、積分球内壁の有効反射面積ができるだけ多く取れるようにしてある。

## 【 0 0 2 2 】

なお、本発明とは関係が薄いので詳細説明を省くが、入射窓 6 から入射した光が積分球 5 内で最初に反射する入射窓と反対側の位置には反射測定用窓が形成されており、反射測定をする際にはこの位置に反射測定用試料を取り付けるようにしてある。透過測定の際にはこの位置には標準白板を取り付けるようにしてある。もちろん透過測定のみで反射測定を行わない場合はこの反射測定用窓を設けない方が好ましいことは言うまでもない。

## 【 0 0 2 3 】

この積分球を使用する分光光度計の全体構成は、図 4 において P b S 9 の変わりに上記説明のような分光測定用検出器 1 8 が取り付けられたものとなる。そして第 1 半導体素子 3 5、第 2 半導体素子 3 6 それぞれのリード線 2 1 に対してアンプ 1 0、A/D 1 1 を結線し、切り換えスイッチ 1 2 はこれら 2 つの信号と光電子増倍管 8 からの信号との計 3 つの信号を切り換えることができるものにしてある。

## 【 0 0 2 4 】

なお、図 4 はシングルビーム分光光度計を示しているが、ダブルビーム分光光度計であっても本発明を同様に用いることができることは言うまでもない。

なお、本発明の分光測定用検出器は、主として積分球測定用に使用するものであ

るが、積分球の出射窓に取り付ける場合のみならず、積分球の出射窓と同様の小孔から漏れ出てくるような測定光についての近赤外領域の測定を行う場合にも同様に適用できる。

【 0 0 2 5 】

以下に本発明の実施態様をまとめておく。

(1) Si を母材とする半導体検出素子と InGaAs を母材とする半導体検出素子とを受光面となる基台上で平面方向に並べるように配置し、これを1つのパッケージ内に収納したことを特徴とする分光測定用検出器又は積分球測定用検出器。

(2) 組成比の相違に起因して分光感度特性が異なる複数の InGaAs 半導体検出素子を受光面となる基台上で平面方向に並べるように配置し、これを1つのパッケージ内に収納したことを特徴とする分光測定用検出器又は積分球測定用検出器。

(3) 分光感度特性の異なる複数の半導体検出素子を、受光面となる基台上で平面方向に並べるように配置し、これらの素子に対して所定の方角からのみの光が受光されるようにするためのカバーを取り付け、1つのパッケージ内に収納したことを特徴とする分光測定用又は積分球測定用の検出器。

(4) 上記(1)又は(2)又は(3)に記載の積分球測定用検出器を積分球の1つの出射窓に取り付けたことを特徴とする積分球測定器。

【 0 0 2 6 】

【発明の効果】

本発明によれば1つのパッケージ内に分光感度特性が異なる複数の検出素子を取り付けた分光測定用検出器を用いているので、1つの検出素子を用いて近赤外領域を測定する場合よりも広い波長範囲での測定が可能である。しかも従来から存在する透過型複合検出器で生じていた光量損失の問題も生じないのでSN比を向上させることができ、又異なる分光感度特性を有する検出素子の組み合わせの選択を考える際にも感度特性の重なりを考慮することなく自由に選択できる。

【 0 0 2 7 】

そして、積分球に取り付ける場合の積分球の出射窓の数を増やさずに検出素子

を増やすことができるので積分球測定器としての性能を向上させることが可能である。

【0028】

さらにはPbSを用いた場合に比較して近赤外領域での感度の向上とともに応答速度の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例である積分球測定器およびそれに使用する分光測定検出器の構成を示す図。

【図2】

従来からの積分球測定器および従来からの分光測定検出器の構成を示す図。

【図3】

従来からの積分球測定器および従来からの分光測定検出器の構成を示す図。

【図4】

積分球を用いた分光光度計の全体構成を示す図。

【符号の説明】

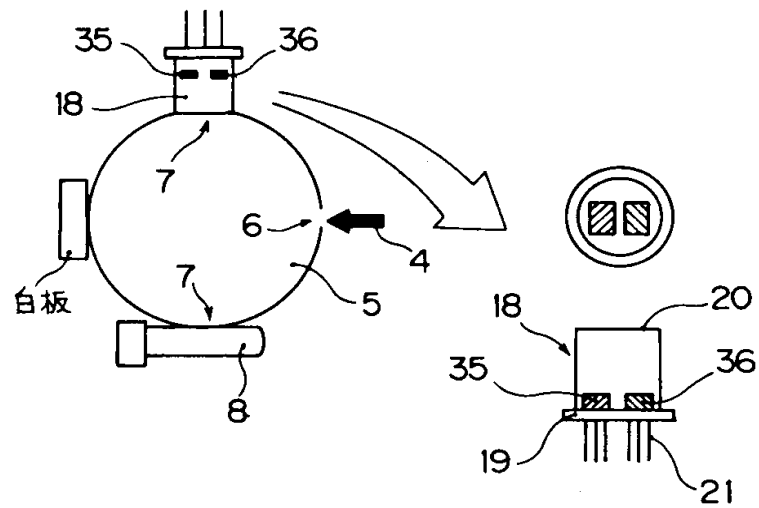
- 1 : 光源
- 2 : 分光器
- 3 : 試料
- 5 : 積分球 (積分球本体)
- 6 : 入射窓
- 7 : 出射窓
- 8 : 光電子増倍管
- 12 : 切り換えスイッチ
- 18 : 分光測定用検出器
- 19 : 基台
- 20 : 側面カバー
- 21 : リード線
- 35 : 第1半導体検出素子

特 2 0 0 0 - 2 5 3 4 6 9

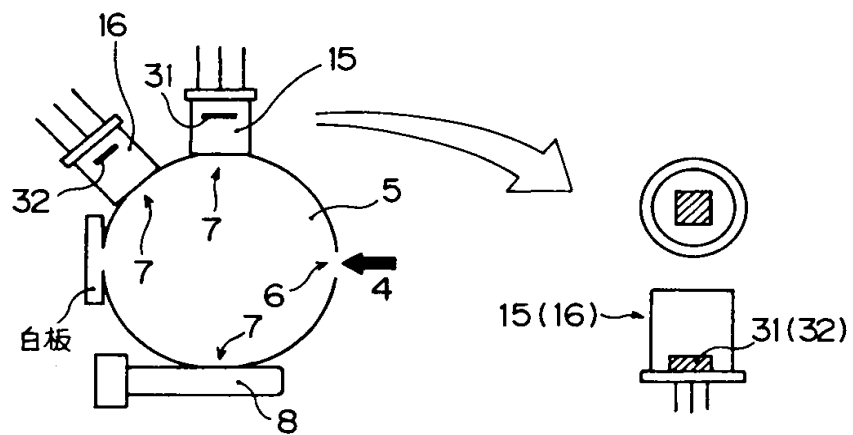
3 6 : 第 2 半 導 体 検 出 素 子

【書類名】 図面

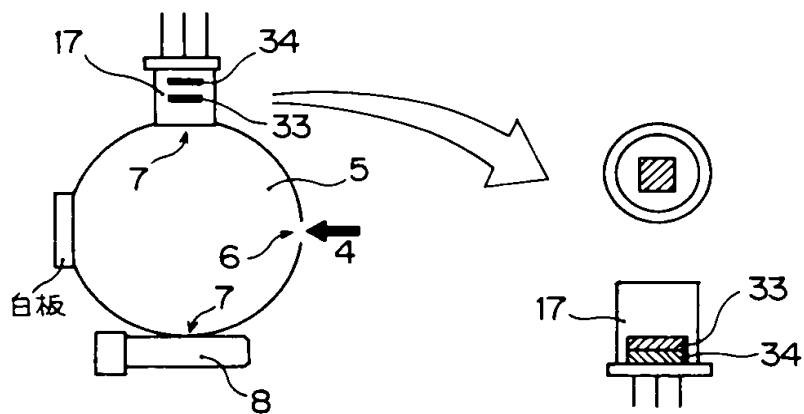
【図 1】



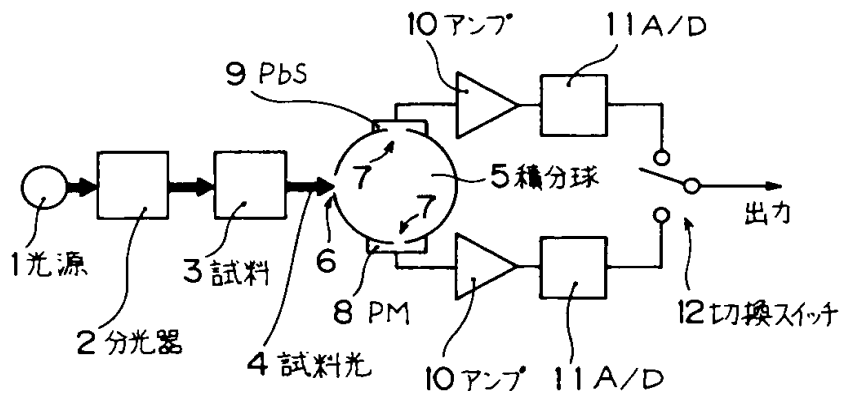
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

積分球に取り付ける分光測定用検出器において、応答速度が早いとともに、近赤外における広い波長領域で感度特性に優れている分光測定用検出器を提供する。

【解決手段】

分光感度特性の異なる複数の検出素子 3 5、3 6 を基台 1 9 の上に平面的に並べて載置し、側面カバー 2 0 により上方から受光するようにして、それぞれの検出素子に直接測定光が照射されるようにする。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001993]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
氏 名 株式会社島津製作所